



TITLE:

Li,Naをインターカレートした遷移
金属ニカルコゲン化物のNMRスペ
クトル(Intercalationと応用の可能
性,低次元性無機化合物の相転移と
化学結合,科研費研究会報告)

AUTHOR(S):

神崎, 愷; 松本, 修

CITATION:

神崎, 愷 ...[et al]. Li,Naをインターカレートした遷移金属ニカルコゲン化物のNMRスペクトル(Intercalationと応用の可能性,低次元性無機化合物の相転移と化学結合,科研費研究会報告). 物性研究 1984, 42(3): 54-55

ISSUE DATE:

1984-06-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/91336>

RIGHT:

Li, Na をインターカレートした遷移金属ニカルコゲン化物の NMR スペクトル

青山学院大学理工学部

神 崎 愼 松 本 修

1. はじめに

遷移金属ニカルコゲン化物にはいくつかの多形が存在することが知られており、それらは繰り返しの周期を基準に $1T$, $2H$, $3R$... などと称されている。外觀について言えば、 $1T$, $3R$ の粉末は劈開し易く無光沢で、 $2H$ は光沢を有し黒鉛のような滑らかさを持つ。またインターカレーションについて言えば、一般的に言て $2H$ の方が $1T$, $3R$ よりインターカレーションを行い易い。またアルカリ金属を挿入した場合 $1T$ の方は明確なステージング現象を起さず、ある組成比を越えると急激な面間隔の変化を来すのに対し、 $2H$ の場合にはアルカリ金属の挿入量に対応して面間隔が変化し、またステージングの存在も明らかである。

我々は先に ESR によるアルカリ金属挿入化合物の研究結果について発表し¹⁾ その結果アルカリ金属に局在した電子および格子のバンドに入った電子のスペクトルの観測に成功し、アルカリ金属から格子への電荷移動の機構について検討をした。ここではこの結果をもとに、NMR によりアルカリ金属挿入化合物の吸収スペクトルを観測することにより代表的な $1T$ タイプである $ZrSe_2$ と $2H$ タイプである NbS_2 のアルカリ金属の挿入反応の機構、電荷移動の機構の検討を行なうことを目的とする。

2. $Li-ZrSe_2$ の Li^7 の NMR スペクトル

先に報告したようにアルカリ金属を挿入した $ZrSe_2$ の ESR スペクトルは非常に複雑で格子のバンドに入った電子によるスペクトルの他に、アルカリ金属に局在すると思われる電子による吸収が少なくとも二種類は観測されている。この中でリチウムを挿入したものについては溶液中で見られるような極めて線巾の狭い、 Li^7 核による超微細構造を持つものも見出されている。これらのスペクトルの帰属についてはまだ不明の点が多く、ステージング、定比組成化合物の存在、格子中へのアルカリ金属の侵入などのいずれによるものかはまだ明らかではない。そこでここではその挿入形態を知るために $ZrSe_2$ についていろいろな濃度でリチウムの挿入を試み Li^7 の NMR スペクトルを測定した。図 1 にリチウムの濃度に対する面間隔の変化を示す。面間隔は途中でめざましい減少を示したのち、通常のリチウム挿入化合物の面間隔を来している。これは Debye-Scherrer カメラによる粉末試料により得られたものであるが、挿入量の低いときに見られるはずのステージングの形成による回折線は見られず、 $x=0.09$ までの回折線はもと $ZrSe_2$ のものと全く同一のもので

あった。図2に、図1に示した各リウム挿入化合物の Li^7 のNMRスペクトルを示す。挿入量の少ないものについては D_2O 中の LiCl とほとんど同じ位置で吸収を示し、そのスペクトルは構造をもっていない。一方挿入量が0.36以上のものについては25ppm程正にシフトした構造をもつスペクトルが新しく観測された。後者の構造は Li^7 の四重極子によることは明らかであり、その分離の大きさ、 $\frac{eQq}{2h}$ は約28kHzで、これは LiC_6 で見出されているKnight Shift 約40ppm、四重極分裂20kHz ($\sim 300\text{K}$)²⁾と良い一致を示している。この二種のNMRスペクトルが何に対応するかはまだ断定できる段階ではないが、面間隔の変化などから考えて前者は ZrSe_2 の格子内に入った Li 、後者はvan der Waals gapにいわゆるインターカレートした Li に対応するものと考えられる。

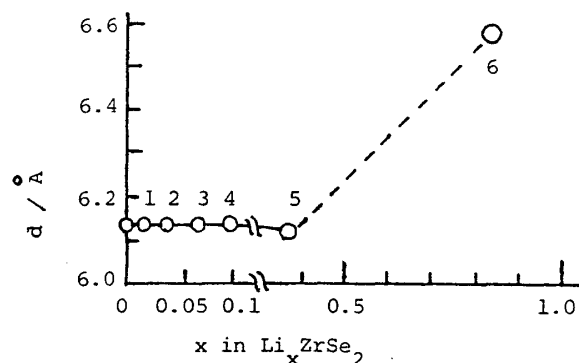


図1. Li_xZrSe_2 の面間隔

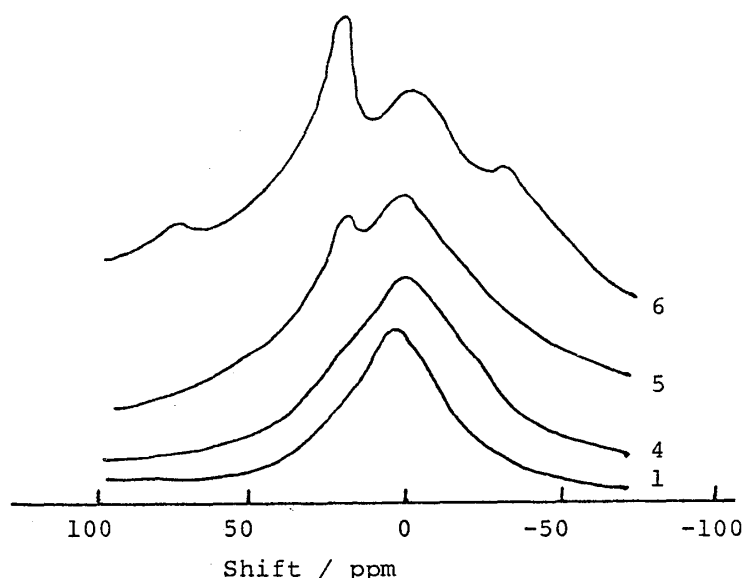


図2. Li_xZrSe_2 の Li^7 のNMRスペクトル

3. Na-NbS_2 のNMRスペクトル

NbS_2 に Na を挿入すると Na の濃度の低いときはステージングによる回折線が見られ、面間隔も Na 量に対応した変化が見られる。図3に Na のNMRスペクトルを示す。(ただしこの Na 量は反応量を示し、分析量ではない。) ZrSe_2 と異なり、Knight Shiftは Na の量の増加とともに増大している。しかしながらある濃度に達するとShiftは0となり、

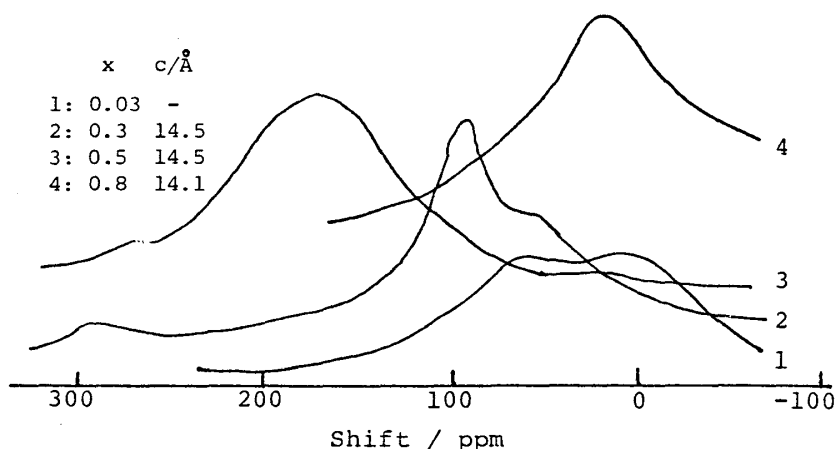


図3. Na_xNbS_2 の Na^{23} のNMRスペクトル

これは面間隔の変化(減少)と対応し、定比組成化合物の生成を予測させる。図2と図3のNMRスペクトルの差がそのまま多形に起因すると思えることは早急ではあるが、多形の違いが挿入反応、電荷移動の機構と何らかの相関のあることが期待される。

1) Y. KANZAKI, S. OGURA, O. MATSUMOTO and Y. TOIDA, Physica 114B (1982) 377.

2) J. CONARD and H. ESTRADÉ, Mat. Sci. Eng. 31 (1977) 173.